

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. März 2005 (24.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/026102 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 209/48,
211/27

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/009883

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. September 2004 (04.09.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10341612.9 10. September 2003 (10.09.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

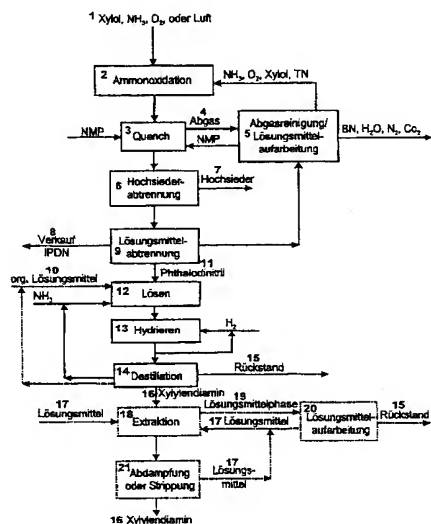
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUGO, Randolph
[DE/DE]; Martin-Luther-Str. 7, 67246 Dirmstein (DE).
JOURDAN, Sabine [DE/DE]; Meerwiesenstrasse 25,
68163 Mannheim (DE). WENZ, Kirsten [DE/DE]; S 6,
29, 68161 Mannheim (DE). PREISS, Thomas [DE/DE];
Schlagweg 18, 67256 Weisenheim (DE). WECK, Alexan-
der [DE/DE]; Buttstädter Strasse 9, 67251 Freinsheim
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING XYLYLENEDIAMINE (XDA)

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON XYLYLENDIAMIN (XDA)



- 1 - XYLLOL, NH₃, O₂ OR AIR
- 2 - AMMONOXIDATION
- 3 - QUENCH
- 4 - WASTE GAS
- 5 - WASTE GAS PURIFICATION/ SOLVENT PROCESSING
- 6 - SEPARATING OUT OF HIGH BOILERS
- 7 - HIGH BOILERS
- 8 - SALE OF IPDN
- 9 - SEPARATING OUT OF SOLVENTS
- 10 - ORGANIC SOLVENT
- 11 - PHTHALODINITRILE
- 12 - DISSOLVING
- 13 - HYDROGENATION
- 14 - DISTILLATION
- 15 - RESIDUE
- 16 - XYLYLENEDIAMINE
- 17 - SOLVENT
- 18 - EXTRACTION
- 19 - SOLVENT PHASE
- 20 - SOLVENT PROCESSING
- 21 - EVAPORATION OR STRIPPING

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing xylylene-diamine, comprising the following steps: ammonoxidation of xylol to form phthalodinitrile, whereby the vaporous product of this ammonoxidation stage is directly brought into contact with a liquid organic solvent (quench); products having a boiling point higher than that of phthalodinitrile (high boilers) are separated out from the obtained quench solution or suspension, and the hydrogenation of the phthalodinitrile. The organic solvent used for the quench is N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). After separating out the high boilers and before the hydrogenation, NMP and/or products having a boiling point less than that of phthalodinitrile (low boilers) are partially or completely separated out, and the phthalodinitrile for the hydrogenating step is dissolved or suspended in an organic solvent or in liquid ammonia.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin umfassend die Schritte Ammonoxidation von Xylol zu Phthalodinitril, wobei das dampfförmige Produkt dieser Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench), Abtrennung von Produkten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (Hochsiedern) aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension und Hydrierung des Phthalodinitrils, wobei es sich bei dem für den Quench verwendeten organischen Lösungsmittel um N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) handelt, nach der Abtrennung der Hochsieder und vor der Hydrierung eine teilweise oder vollständige Abtrennung des NMPs und/oder von Produkten mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (Leichtsieder) erfolgt und das Phthalodinitril für den Hydrierschritt in einem organischen Lösungsmittel oder in flüssigem Ammoniak gelöst oder suspendiert ist.



MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin (XDA)

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin umfassend die Schritte
Ammonoxidation von Xylol zu Phthalodinitril, wobei das dampfförmige Produkt dieser Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench),
10 Abtrennung von Produkten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (Hochsiedern) aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension und Hydrierung des Phthalodinitrils.

- 15 Xylylendiamin (Bis(aminomethyl)benzol) ist ein nützlicher Ausgangsstoff, z.B. für die Synthese von Polyamiden, Epoxyhärtern oder als Zwischenstufe zur Herstellung von Isocyanaten.

- 20 Die Bezeichnung „Xylylendiamin“ (XDA) umfasst die drei Isomere ortho-Xylylendiamin, meta-Xylylendiamin (MXDA) und para-Xylylendiamin.

- Der Begriff „Phthalodinitril“ (PDN) umfasst die drei Isomere 1,2-Dicyanbenzol = o-Phthalodinitril, 1,3-Dicyanbenzol = Isophthalodinitril = IPDN und 1,4-Dicyanbenzol = Terephthalodinitril.

- 25 Die zweistufige Synthese von Xylylendiamin durch Ammonoxidation von Xylol und anschließender Hydrierung des erhaltenen Phthalodinitrils ist bekannt.

- 30 EP-A2-1 113 001 (Mitsubishi Gas Chem. Comp.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilverbindungen durch Ammonoxidation entsprechender carbocyclischer oder heterocyclischer Verbindungen, wobei überschüssiger Ammoniak aus dem Reaktionsprodukt recycelt wird. Beschrieben wird auch das direkte in Kontakt bringen des dampfförmigen Produkts der Ammonoxidationsstufe mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel, bei dem es sich insbesondere um aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe handelt. (Absätze [0045] und [0046]).

- 35 EP-A2-1 193 247 und EP-A1-1 279 661 (beide Mitsubishi Gas Chem. Comp.) betreffen ein Verfahren zur Reinigung von iso-Phthalodinitril (IPDN) bzw. ein Verfahren zur Herstellung von reinem XDA, in dem das Phthalodinitril durch Ammonoxidation von Xylol synthetisiert wird, wobei das dampfförmige Produkt der Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench).
40 Das organische Lösungsmittel ist ausgewählt aus Alkylbenzole, heterocyclische Verbindungen, aromatische Nitrile und heterocyclische Nitrile und hat einen Siedepunkt,

der unter dem von Phthalodinitril liegt (EP-A2-1 193 247: Spalte 4, Absatz [0018] und [0019]; EP-A1-1 279 661: Spalten 4-5, Absatz [0023] und [0024]).

- 5 EP-A2-1 193 244 (Mitsubishi Gas Chem. Comp.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von XDA durch Hydrierung von Phthalodinitril, welches in einer vorherigen Stufe durch Ammonoxidation von Xylol synthetisiert wird, wobei das dampfförmige Produkt der Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench) und die erhaltene Quenchlösung oder -suspension der Hydrierung zugeführt wird.
- 10 Bevorzugte organische Lösungsmittel sind C₆-C₁₂ aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol und Pseudocumol (Spalte 6, Absatz [0027] und [0028]).

- 15 DE-A-21 64 169 beschreibt auf Seite 6, letzter Absatz, die Hydrierung von IPDN zu meta-XDA in Gegenwart eines Ni- und/oder Co-Katalysators in Ammoniak als Lösungsmittel.

Fünf parallele BASF-Patentanmeldungen mit jeweils gleichem Anmeldetag betreffen jeweils Verfahren zur Herstellung von XDA.

- 20 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von hoch reinem Xylylendiamin, insbesondere meta-Xylylendiamin, mit hoher Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) aufzufinden, welches bei mit bekannten Verfahren, z.B. dem Verfahren gemäß EP-A2-1 193 244, vergleichbaren Durchsätzen aufgrund verringerter Stoffströme, insbesondere Lösungsmittelströme, inkl. Rückführströme, verkleinerte Apparate und Maschinen ermöglicht.
- 25

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin umfassend die Schritte

- 30 Ammonoxidation von Xylol zu Phthalodinitril, wobei das dampfförmige Produkt dieser Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench),
Abtrennung von Produkten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (Hochsiedern) aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension und
Hydrierung des Phthalodinitrils gefunden,
- 35 welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es sich bei dem für den Quench verwendeten organischen Lösungsmittel um N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) handelt, nach der Abtrennung der Hochsieder und vor der Hydrierung eine teilweise oder vollständige Abtrennung des NMPs und/oder von Produkten mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (Leichtsieder) erfolgt und
- 40 das Phthalodinitril für den Hydrierschritt in einem organischen Lösungsmittel oder in flüssigem Ammoniak gelöst oder suspendiert ist.

Bevorzugt findet das erfindungsgemäße Verfahren Anwendung zur Herstellung von meta-Xylylendiamin (MXDA) durch Hydrierung von Isophthalodinitril (IPDN), welches in einer vorherigen Stufe durch Ammonoxidation von meta-Xylol synthetisiert wird.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt ausführen:

Ammonoxidationsstufe:

10 Die Ammonoxidation von Xylol (o-, m- oder p-Xylol) zum entsprechenden Phthalodinitril (ortho-Xylol → o-Phthalodinitril; meta-Xylol → Isophthalodinitril; para-Xylol → Terephthalodinitril) wird im allgemeinen nach dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt.

15 Die Ammonoxidation des Methylaromaten wird bevorzugt durchgeführt an einem Multi-oxidkatalysator mit Ammoniak und einem sauerstoffhaltigen Gas (Sauerstoff oder Luft oder beides) in einem Wirbelschichtreaktor oder einem Rohr(bündel)reaktor.

20 Die Reaktionstemperatur liegt dabei im allgemeinen bei 300 bis 500°C, bevorzugt bei 330 bis 480°C.

Der Katalysator enthält bevorzugt V, Sb und/oder Cr und setzt sich besonders bevorzugt zusammen aus [V, Sb und Alkalimetallen] oder [V, Cr, Mo und B] jeweils als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger.

Als inerter Träger sind bevorzugt SiO₂, Al₂O₃ oder ein Gemisch der beiden oder Steatit.

25 Solch eine Verfahrensweise ist z.B. in den BASF-Patentanmeldungen EP-A-767 165 und EP-A-699 476 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

30 Auch die BASF-Patentanmeldungen EP-A-222 249, DE-A-35 40 517 und DE-A-37 00 710 offenbaren geeignete Ammonoxidationskatalysatoren.

Die Ammonoxidation kann auch gemäß den in den eingangs zitierten Anmeldungen EP-A2-1 113 001, EP-A2-1 193 247, EP-A1-1 279 661 und EP-A2-1 193 244 beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

35 Quench:

40 Der bei der Ammonoxidation produzierte Dampf, enthaltend das Wertprodukt Phthalodinitril, wird direkt mit dem flüssigen organischen Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) in Kontakt gebracht (Quench mit NMP als Quenchflüssigkeit, Quenchmittel).

Das für den Quench verwendete NMP kann auch bereits gelöstes oder suspendiertes Phthalodinitril (bevorzugt dasjenige Isomer, das dem synthetisierten PDN entspricht) enthalten.

- 5 Durch die plötzliche Temperaturabsenkung beim in Kontakt bringen des dampfförmigen Phthalodinitrils mit dem flüssigen Lösungsmittel NMP (Quench) wird die Bildung von unerwünschten Neben- und Zersetzungsprodukten, die zur Qualitätsminderung des Phthalodinitrils und schließlich des XDAs führen, verringert.
- 10 Das dampfförmige Phthalodinitril wird durch den Quench direkt in das flüssige Lösungsmittel NMP aufgenommen, wobei eine Lösung und/oder eine Suspension entsteht, welche unmittelbar weiter verarbeitet werden kann.

- Als Frischzulauf wird im allgemeinen technisches NMP mit einer Reinheit > 99 Gew.-%, insbesondere > 99,5 Gew.-%, eingesetzt.
- 15 Bevorzugt kann aus dem Verfahren zurückgewonnenes NMP als Quenchflüssigkeit eingesetzt werden. Hier kann die Reinheit der Quenchflüssigkeit auch \leq 99 Gew.-%, z.B. 90-98 Gew.-%, betragen, insbesondere dann, wenn es sich nicht um verfahrensfremde Substanzen (also u.a. um Wasser, Ammoniak, Benzonitril, Tolunitril, Xylol, o-,
- 20 m- oder p-Methyl-benzylamin, Benzylamin, Xylylendiamin) als Verunreinigungen handelt.

- Die Menge des verwendeten Lösungsmittels NMP ist im allgemeinen so bemessen, dass Lösungen/Suspensionen mit einem Phthalodinitril-Gehalt von 15 bis 75 Gew.-%,
- 25 bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, erhalten werden.

- Die Einleitung des dampfförmigen Austrags der Ammonoxidation, enthaltend das Phthalodinitril (PDN), in das flüssige NMP erfolgt in einem Quenchapparat, z.B. bevorzugt in einem Fallfilmkondensator (Dünnschicht-, Rieselfilm- oder Fallstromkondensator), in einem Düsenapparat oder in einer Kolonne. Dabei kann das dampfförmige
- 30 Phthalodinitril im Gleich- oder im Gegenstrom mit dem flüssigen Lösungsmittel geführt werden. Bei Gleichstromführung wird das dampfförmige Phthalodinitril von oben in den Quenchapparat eingeleitet. Vorteilhaft ist die tangentiale Zufuhr des flüssigen Lösungsmittels am Kopf des Fallfilmkondensators oder die Zufuhr des flüssigen Lösungsmittels durch eine oder mehrere Düsen um eine vollständige Benetzung der Innenwand des Quenchapparates zu erreichen.
- 35

- Im Falle einer Quenchkolonne wird das Gas aus der Ammonoxidation am Kolonnensumpf aufgegeben und das Lösungsmittel am Kopf zugeführt. Der Quenchapparat
- 40 kann zur Vergrößerung der zur Kondensation verfügbaren Oberfläche mit Einbauten wie Böden, geordneten Packungen oder ungeordneten Schüttungen ausgerüstet sein.

Das NMP für den Quench kann im einmaligen Durchlauf oder als Kreislaufflüssigkeit eingesetzt werden.

Vorteilhafterweise wird ein Teil der Quenchlösung oder –suspension im Kreis gefahren.

- 5 Mittels eines im Kreislauf eingebauten Wärmeübertragers wird die Quenchlösung oder –suspension gekühlt.

Dabei werden die Temperatur des Kreislaufmediums und der Kreislaufmengenstrom so eingestellt und aufeinander abgestimmt, dass die gewünschte Temperatur im Quenchaustritt erreicht wird. Die Temperatur des Kreislaufmediums wird umso niedriger ge-

- 10 wählt, je kleiner der Mengenstrom des Kreislaufmediums ist und umgekehrt, wobei Löslichkeiten und Schmelzpunkte sowie die hydraulischen Belastungsgrenzen des Quenchapparates zu berücksichtigen sind.

Der Mengenstrom des frisch zulaufenden NMPs ist von der Quenchtemperatur abhängig. Er wird so eingestellt, dass die gewünschte Konzentration der PDN-Lösung oder –suspension erhalten wird. Da die Löslichkeit von PDN in NMP mit zunehmender Temperatur ansteigt, kann mit zunehmender Quenchaustrittstemperatur eine höhere PDN-Konzentration im NMP gefahren werden.

- 20 Das Kreislaufmedium wird gemeinsam mit dem frischen Lösungsmittel oder davon getrennt an geeigneter Stelle des Quenchapparats zugefahren.

Im Falle einer im Gegenstrom betriebenen Quenchkolonne wird das frische NMP am Kopf und das Kreislaufmedium weiter unten, etwa in Kolonnenmitte zugefahren.

- 25 Im allgemeinen wird durch Temperierung des eingesetzten NMPs und/oder des Kreislaufmediums die Temperatur des flüssigen Quenchaustrags auf 40 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 120°C, insbesondere 80 bis 120°C, eingestellt.

Der Siedepunkt von Phthalodinitril liegt im Bereich von 1 bis 100 mbar um ca. 60 Kelvin über dem Siedepunkt von NMP.

30

Der Absolutdruck beim Quenchen beträgt im allgemeinen 0,5 bis 1,5 bar. Bevorzugt wird bei leichtem Überdruck gefahren.

- 35 Xylol, Wasser, NH_3 , CO_2 , N_2 etc., die im dampfförmigen Austrag der Ammonoxidation in der Regel enthalten sind, werden unter Quenchbedingungen im Quench-Lösungsmittel NMP nur teilweise oder praktisch nicht gelöst und werden aus dem Quench-Apparat überwiegend gasförmig abgetrennt.

- 40 Abtrennung von Produkten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (bei gleichem Druck) (Hochsiedern) aus der erhaltenen Quenchlösung oder –suspension:

Die Abtrennung von Hochsiedern aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension erfolgt bevorzugt destillativ.

- 5 Die Abtrennung von Hochsiedern aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension kann in einer oder mehreren hintereinander geschalteten Verdampferstufen oder in einer Destillationskolonne erfolgen, wobei die Hochsieder über Sumpf ausgeschleust werden, während Phthalodinitril zusammen mit dem Lösungsmittel NMP und Leichtsiedern über Kopf abgetrennt werden.

- 10 Bevorzugt wird zur Hochsiederabtrennung eine Destillationskolonne verwendet.

Die Kolonne ist vorzugsweise mit den üblichen Einbauten zur Erhöhung der Trennleistung, wie Böden, geordnete oder ungeordnete Packungen, etc., ausgerüstet.

- 15 Die Auslegung der Kolonne (insbesondere Zahl der Trennstufen, Zulaufstelle, Rücklaufverhältnis, etc.) kann, abgestimmt auf die jeweilige Zusammensetzung der Lösung, durch den Fachmann nach ihm geläufigen Methoden vorgenommen werden. Bevorzugt wird unter vermindertem Druck gefahren, um die Sumpftemperatur zu begrenzen.

- 20 Teilweise oder vollständige Abtrennung des NMPs und/oder von Produkten mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (bei gleichem Druck) (Leichtsieder):

- 25 Je niedriger die Temperatur im Quenchschritt ist, desto höher ist der Anteil von Wasser und tiefer als PDN siedenden NebenkompONENTEN (bei gleichem Druck) (z.B. Benzonitril, Tolunitril) im flüssigen Quenchaustrag.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vor der Hydrierung des Phthalodinitrils aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension nach der Hochsiederabtrennung
- 30 Wasser und Produkte mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (bei gleichem Druck) (Leichtsieder; z.B. nicht umgesetztes Xylol, Benzonitril, Tolunitril, jeweils als Heteroazeotrop mit Wasser, Wasser, Benzonitril, Tolunitril; Aufzählung mit zunehmenden Siedepunkt (bei gleichem Druck); wie ggf. auch Benzylamin, o-, m-, p-Methylbenzylamin, Xylylendiamine, wobei diese Amine aus zurückgeführten Lösungsmittel
- 35 von der Hydrierstufe stammen) teilweise oder vollständig abgetrennt. Diese Abtrennung erfolgt bevorzugt destillativ.

Auch das im Quench verwendete NMP kann in diesem Schritt als Leichtsieder teilweise oder vollständig abgetrennt werden.

Diese Abtrennung des NMPs und/oder der Leichtsieder kann in einer oder mehreren hintereinander geschalteten Verdampferstufen oder in einer Destillationskolonne über Kopf erfolgen.

- 5 Bevorzugt wird eine Destillationskolonne verwendet, welche vorzugsweise mit den üblichen Einbauten zur Erhöhung der Trennleistung, wie Böden, geordnete oder ungeordnete Packungen, etc., ausgerüstet ist.

- 10 Die Auslegung der Kolonne (insbesondere Zahl der Trennstufen, Zulaufstelle, Rücklaufverhältnis, etc.) kann, abgestimmt auf die jeweilige Zusammensetzung der Lösung oder Suspension, durch den Fachmann nach ihm geläufigen Methoden vorgenommen werden.

- 15 Bevorzugt wird unter vermindertem Druck gefahren, um die Sumpftemperatur zu begrenzen.

Kombination der Leichtsieder- und Hochsieder-Abtrennung in einer Seitenabzugskolonne, insbesondere Trennwandkolonne, mit Seitenabzug:

- 20 Die Abtrennung von Hochsiedern aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension über Sumpf und die Abtrennung des NMPs und/oder von Leichtsiedern über Kopf erfolgt besonders bevorzugt in einer einzigen Kolonne, die als Seitenabzugskolonne ausgestaltet ist.
Dabei wird das Phthalodinitril flüssig aus einem Seitenabzug im Verstärkungsteil oder
25 dampfförmig aus einem Seitenabzug im Abtriebsteil der Kolonne abgezogen.

- 30 Die Auslegung der Kolonne (insbesondere Zahl der Trennstufen, Zulaufstelle, Rücklaufverhältnis, Lage des Seitenabzugs, etc.) kann, abgestimmt auf die jeweilige Zusammensetzung der Lösung, durch den Fachmann nach ihm geläufigen Methoden vorgenommen werden.

Bevorzugt wird unter vermindertem Druck (z.B. 30 bis 250 mbar (abs.), insbesondere 50 bis 100 mbar (abs.)) gefahren, um die Sumpftemperatur zu begrenzen.

- 35 In einer weiteren besonderen Verfahrensausgestaltung erfolgt die Abtrennung von Hochsiedern aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension über Sumpf und die Abtrennung des NMPs und/oder von Leichtsiedern über Kopf in einer einzigen Kolonne, die als Trennwandkolonne mit Seitenabzug ausgestaltet ist.
Das Phthalodinitril wird dabei flüssig aus einem Seitenabzug im Bereich der Trennwand abgezogen.
40

Geeignete Trennwandkolonnen sind dem Fachmann z.B. aus Hydrocarbon Processing, März 2002, Seite 50 B – 50 D; EP-A-1 040 857, DE-A1-101 00 552, WO-A-02/40434, US 4,230,533, EP-A1-638 778, EP-A1-1 181 964, WO-A-02/45811, EP-A1-1 205 460, DE-A1-198 13 720, EP-A1-1 084 741, bekannt.

5

Hydrierung:

10 Zur Hydrierung des Phthalodinitrils zum entsprechenden Xylylendiamin (o-, m- bzw. p-Xylylendiamin) wird das gemäß der obigen Schritte erhaltene PDN optional in einem organischen Lösungsmittel oder in flüssigem Ammoniak gelöst oder suspendiert.

Bevorzugte Lösungsmittel sind NMP, Xylol, Benzylamin, o-, m- oder p-Methylbenzylamin, Xylylendiamin und Mischungen hiervon. Wurde im Schritt der NMP- und/oder Leichtsiederabtrennung das NMP nicht oder nur teilweise abgetrennt, so
15 kann die erhaltene Lösung oder Suspension von PDN in NMP in die Hydrierung gefahren werden.

Für die Hydrierung des Phthalodinitrils zum Xylylendiamin wird der Lösung oder Suspension in einem organischen Lösungsmittel besonders bevorzugt Ammoniak, bevorzugt in flüssiger Form, zugefügt. Das Hinzufügen des Ammoniaks kann direkt nach der Stufe der NMP- und/oder Leichtsiederabtrennung oder erst in der Hydrierstufe erfolgen.
20

Das Gewichtsverhältnis von Dinitril zu Ammoniak beträgt hierbei im Frischzulauf im allgemeinen 1 : 0,15 bis 1 : 15, vorzugsweise 1 : 0,5 bis 1 : 10, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 5.
25

Für die Hydrierung können die dem Fachmann für diese Umsetzung bekannten Katalysatoren und Reaktoren (z.B. Festbett- oder Suspensionsfahrweise) sowie Verfahren (kontinuierlich, halbkontinuierlich, diskontinuierlich) angewendet werden.
30

Bei der Katalysatorfestbettfahrweise ist sowohl die Sumpf- als auch die Rieselfahrweise möglich. Bevorzugt ist eine Rieselfahrweise.

35 Diesbezüglich wird hiermit z.B. auf die in den Anmeldungen GB-A-852,972 (Äquivalent: DE-A-11 19 285) (BASF AG) und DE-A-12 59 899 (BASF AG) und dem US Patent Nr. 3,069,469 (California Research Corp.) beschriebenen Verfahren verwiesen.

Der Hydrierreaktor kann in geradem Durchgang gefahren werden. Alternativ ist auch eine Kreislau ffahrweise möglich, bei der ein Teil des Reaktorausstrages an den Reaktoreingang zurückgeführt wird, bevorzugt ohne vorherige Aufarbeitung des Kreislaufstromes. Damit lässt sich eine optimale Verdünnung der Reaktionslösung erreichen,
40

was sich günstig auf die Selektivität auswirkt. Insbesondere kann der Kreislaufstrom mittels eines externen Wärmeüberträgers auf einfache und kostengünstige Weise gekühlt und somit die Reaktionswärme abgeführt werden. Der Reaktor lässt sich dadurch auch adiabatisch betreiben, wobei der Temperaturanstieg der Reaktionslösung durch den gekühlten Kreislaufstrom begrenzt werden kann. Da der Reaktor selbst dann nicht gekühlt werden muss, ist eine einfache und kostengünstige Bauform möglich. Eine Alternative stellt ein gekühlter Rohrbündelreaktor dar.

Bevorzugt sind Katalysatoren, die Kobalt und/oder Nickel und/oder Eisen, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, enthalten.

Hierbei liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen bei 40 bis 150°C, bevorzugt bei 40 bis 120°C.

Der Druck liegt im allgemeinen bei 40 bis 300 bar, bevorzugt 100 bis 200 bar.

Isolierung des XDAs:

Nach der Hydrierung werden das gegebenenfalls verwendete Lösungsmittel und der gegebenenfalls eingesetzte Ammoniak abdestilliert.

Bevorzugt erfolgt eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation leichtersiedender Nebenprodukte (bei gleichem Druck) über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf.

Besonders bevorzugt ist die Fahrweise, in der man nach der Hydrierung das Lösungsmittel, gegebenenfalls Ammoniak sowie gegebenenfalls leichtersiedende Nebenprodukte über Kopf abdestilliert und danach schwerersiedende Verunreinigungen vom Xylylendiamin destillativ über Sumpf abtrennt.

In einer besonderen Ausführungsform kann die Abtrennung leichter- und schwerersiedender Nebenprodukte auch in einer Seitenabzugs- oder Trennwandkolonne erfolgen, wobei reines Xylylendiamin über einen flüssigen oder gasförmigen Seitenabzug gewonnen wird.

Je nach gewünschter Reinheit wird das Produkt (XDA) zusätzlich mit einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere einem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, ganz besonders Cyclohexan oder Methylcyclohexan, extrahiert.

Diese Reinigung durch Extraktion kann z.B. gemäß DE-A-1 074 592 erfolgen.

Einen schematischen Überblick über eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens gibt die Abbildung 1 in der Anlage.

Die optionalen Verfahrensschritte zum Lösungsmittelkreislauf in der Hydrierung und zur ‚extraktiven XDA-Reinigung‘ sind gestrichelt gezeichnet.

5

Beispiele

Beispiel 1:

Ammonoxidation von m-Xylol, anschließendes Quenchen der Reaktionsgase mit NMP als Lösungsmittel und Hydrierung des in der Ammonoxidationsstufe entstandenen IPDNs (vgl. Verfahrensschema in Abbildung 1).

10

Ein Katalysator der Zusammensetzung $V_4Sb_3W_{0,4}Cs_{0,2}$ auf Steatit wurde als Festbett in einen Rohrreaktor eingebaut. Die Apparatur wurde von außen auf 400°C aufgeheizt. Dem Reaktor wurde verdampftes m-Xylol, gasförmiger Ammoniak, Luft und Stickstoff zugefahren (NH_3 / m-Xylol = 8 mol / 1 mol; O_2 / m-Xylol = 4 mol / 1 mol). Der vordere Teil des Reaktors war mit einer Inertschüttung gefüllt, so dass die Einsatzstoffe vorge-

15 Dem Reaktor wurde verdampftes m-Xylol, gasförmiger Ammoniak, Luft und Stickstoff zugefahren (NH_3 / m-Xylol = 8 mol / 1 mol; O_2 / m-Xylol = 4 mol / 1 mol). Der vordere Teil des Reaktors war mit einer Inertschüttung gefüllt, so dass die Einsatzstoffe vorge-

20 Man erhielt bei einem Umsatz (U) von m-Xylol von 79 % eine Selektivität (S) zu IPDN von 68 %.

15

20

Das aus dem Reaktor austretende Gasgemisch wird in einer Kolonne mit NMP ge-

25 quenchet. Aus der Quenchkolonne wird bei 120°C eine Lösung von IPDN in NMP aus-

30 getragen, welche 0,6 Gew.-% m-Xylol, 1,7 Gew.-% Wasser, 0,1 Gew.-% Benzonitril, 3,4 Gew.-% Tolunitril, 19 Gew.-% IPDN und ca. 75 Gew.-% NMP enthält. Über Kopf der Quenchkolonne werden nicht umgesetzte Reaktionsgase und Inertgase sowie nicht umgesetztes m-Xylol sowie etwas NMP gasförmig abgezogen. Dieses Gas kann auf-

gearbeitet werden, um die Wertstoffe (insbesondere NH_3 , m-Xylol, NMP sowie Tolunitril) in die Reaktionsstufe bzw. in den Quenchkreis zurückzuführen. Inerte und Begleitkomponenten (H_2O , Benzonitril, N_2 , CO_2 , etc.) werden aus der Aufarbeitungsstufe ausgeschleust.

25

30

Die nach dem Quench erhaltene Lösung von IPDN in NMP wird bei 70 mbar (abs.)

35 zum Kopf einer Abtriebskolonne gefahren, in der über Sumpf hochsiedende Neben-

komponenten abgetrennt werden. Über Kopf werden NMP, IPDN sowie die noch ent-

haltenen leichtsiedenden Nebenkomponenten (Xylol, Tolunitril, Benzonitril, etc.) abge-

zogen. Die Sumpftemperatur der Kolonne beträgt 200°C, die Kopftemperatur 140°C.

Der Kopfabzugsstrom wird direkt, d.h. ohne Kondensation auf eine der mittleren Stufen

40 einer zweiten Kolonne gefahren, welche ebenfalls bei 70 mbar (abs.) betrieben wird.

Über Sumpf wird IPDN in einer Reinheit von mehr als 99,9 % abgezogen, während

35

40

Lösungsmittel und NebenkompONENTEN über Kopf abgetrennt werden. Die Sumpftemperatur dieser Kolonne beträgt 185°C.

5 Eine Mischung bestehend aus 15 Gew.-% IPDN und 85 Gew.-% MXDA, die aus den reinen Komponenten zusammengemischt wurde, wurde in einem kontinuierlich betriebenen 70 ml-Rohrreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 60°C und 190 bar hydriert. Über den Katalysator wurden stündlich 117 g IPDN-Lösung sowie 150 g Ammoniak geleitet. Ein Viertel der Volumenmenge wurde als Lösungsmittel im Kreis gefahren. Die Ausbeute an MXDA betrug 92 % bezogen auf eingesetztes IPDN.

10

In anschließenden Destillationsschritten wurden zuerst Ammoniak bei 190°C und die leicht- und hochsiedenden Verunreinigungen in einer Batchdestillation bei einem Kopfdruck von 57 mbar und einer Sumpftemperatur von ca. 180°C abgetrennt. MXDA wurde in einer Reinheit von mehr als 99,9 Gew.-% erhalten.

15

(Die oben angegebenen Daten des Quencheschrittes und der Destillationen sind die Ergebnisse einer thermodynamischen Simulation. Dabei wurde der Quench als Apparat gerechnet, in dem thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase herrscht. Neben den Reinstoffdaten der beteiligten Komponenten wurden bei der Berechnung reale Binärdaten verwendet. Derartige Berechnungen können mit kommerziellen Rechenprogrammen, hier: Aspen Plus, die dem Fachmann geläufig sind, durchgeführt werden).

25 Beispiel 2 (alternative Hydriereinstellung):

Eine Mischung bestehend aus 27 Gew.-% IPDN und 73 Gew.-% NMP, die aus den reinen Komponenten zusammengemischt wurde, wurde in einem kontinuierlich betriebenen 70 ml-Rohrreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 80°C und 190 bar hydriert. Über den Katalysator wurden stündlich 70 g IPDN-Lösung sowie 90 g Ammoniak geleitet. Die Ausbeute an MXDA betrug 96 % bezogen auf eingesetztes IPDN.

30

In anschließenden Destillationsschritten werden zuerst Ammoniak und danach NMP und Leicht siedende NebenkompONENTEN abgetrennt. Nach Abtrennung der hochsiedenden Verunreinigungen wird MXDA in einer Reinheit von mehr als 99,9 Gew.-% erhalten.

35

Beispiel 3 (alternative Hydriereinstellung):

Eine Mischung bestehend aus 27 Gew.-% IPDN und 73 Gew.-% NMP, die aus den reinen Komponenten zusammengemischt wurde, wurde in einem kontinuierlich betriebenen 70 ml-Rohrreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 80°C und 190 bar hydriert. Über den Katalysator wurden stündlich 70 g IPDN-Lösung sowie 54 g Ammoniak geleitet.

40

tet. Die gleiche Volumenmenge wird als Lösemittel im Kreis gefahren. Die Ausbeute an MXDA betrug 95,5 % bezogen auf eingesetztes IPDN.

Beispiel 4 (alternative Hydriereinstellung):

- 5 Eine Mischung bestehend aus 15 Gew.-% IPDN und 85 Gew.-% NMP, die aus den reinen Komponenten zusammengemischt wurde, wurde in einem kontinuierlich betriebenen 70 ml-Rohrreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 80°C und 190 bar hydriert. Über den Katalysator wurden stündlich 140 g IPDN-Lösung sowie 72 g Ammoniak geleitet. Die Ausbeute an MXDA betrug 96 % bezogen auf eingesetztes IPDN.

10

Beispiel 5 (alternative Hydriereinstellung):

- 30 g IPDN sowie 5 g Raney-Nickel wurden im Rührautoklaven vorgelegt. Nach Zugabe von 66 g Ammoniak wurden 50 bar Wasserstoff aufgepresst und auf 100°C aufgeheizt. Durch Wasserstoffnachpressen wurde ein Gesamtdruck von 100 bar für 5 Stunden gehalten. Die Umsetzung von IPDN war quantitativ, wobei eine Ausbeute von 94 % bezogen auf eingesetztes IPDN erhalten wurde.

15

Beispiel 6:

- Die Ammonoxidation, das Quenchen sowie die Hochsiederabtrennung wurden wie im Beispiel 1 durchgeführt. Für die Lösungsmittelabtrennung wird jedoch so gefahren, dass über Sumpf bei 126°C IPDN in NMP abgezogen wird (35 Gew.-% IPDN, 62 Gew.-% NMP, ca. 3 % Tolunitril). Über Kopf werden der Rest des Lösungsmittels und der leichtsiedenden NebenkompONENTEN abgetrennt.

20

- 25 (Die Lösungsmittelabtrennung ist das Ergebnis einer thermodynamischen Simulation wie oben beschrieben).

Beispiel 7:

Untersuchungen zur Löslichkeit von IPDN in verschiedenen Lösungsmitteln

30

Die Löslichkeit von IPDN in NMP beträgt bei 60 °C ca. 26 Gew.-% und bei 90°C ca. 41 Gew.-%.

Pseudocumol erreicht bei 90 °C lediglich eine Löslichkeit von 20 Gew.-% und Mesitylen lediglich von 12 Gew.-%.

35

Bei 60°C liegt die Löslichkeit von IPDN in Mesitylen oder Pseudocumol jeweils unter 10 Gew.-%.

Beispiel 8:

Ammonoxidation von m-Xylol, anschließendes Quenchen der Reaktionsgase mit NMP als Lösungsmittel

- 5 Ein Katalysator der Zusammensetzung $V_4Sb_3K_{0,4}Ba_{0,2}$ auf Steatit wurde als Festbett in einen Rohrreaktor eingebaut. Die Apparatur wurde von außen auf 415°C aufgeheizt. Dem Reaktor wurde verdampftes m-Xylol, gasförmiger Ammoniak und Luft zugefahren (NH_3 / m-Xylol = 14 mol / 1 mol; O_2 / m-Xylol = 4 mol / 1 mol). Der Katalysator der ersten Hälfte des Reaktors war mit 70 Gew.-% Steatitkugeln verdünnt, die zweite Hälfte
- 10 mit 40 Gew.-%. Im Reaktor herrschte ein leichter Überdruck von 0,02 bar. Die Hot-Spot-Temperatur erreichte 430°C. Man erhielt bei einem Umsatz von m-Xylol von 88 % eine Selektivität zu IPDN von 71 %.

- Das aus dem Reaktor austretende Gasgemisch wird in einer Kolonne mit NMP ge-
- 15 quencht. Aus der Quenchkolonne wird bei 120 °C und 1,02 bar (abs.) eine Lösung von IPDN in NMP ausgetragen, welche 0,25 Gew.-% m-Xylol, 1,3 Gew.-% Wasser, 3,6 Gew.-% Tolunitril, 27 Gew.-% IPDN und ca. 67,7 Gew.-% NMP enthält. Über Kopf der Quenchkolonne werden nicht umgesetzte Reaktionsgase und Inertgase sowie nicht umgesetztes m-Xylol sowie etwas NMP gasförmig abgezogen. Dieses Gas kann auf-
- 20 gearbeitet werden, um die Wertstoffe (insbesondere NH_3 , m-Xylol, NMP sowie Tolunitril) in die Reaktionsstufe bzw. in den Quenchkreis zurückzuführen. Inerte und Begleitkomponenten (H_2O , N_2 , CO_2 , etc.) werden aus der Aufarbeitungsstufe ausgeschleust.
- 25 (Die oben angegebenen Daten des Quenchschrittes sind die Ergebnisse einer thermodynamischen Simulation, durchgeführt wie bei Beispiel 1).

Beispiel 9:

- Eine Lösung entsprechend der berechneten Zusammensetzung am Quenchaustritt,
- 30 bestehend aus 0,44 g m-Xylol, 1,7 g Wasser, 0,88 g Benzonitril, 3,1 g Tolunitril, 24 g IPDN und 58 g NMP, wurde aus den reinen Komponenten zusammengemischt und der Hydrierung zugeführt. Zur Hydrierung wurde der Mischung flüssiges NH_3 zugesetzt (NH_3 / IPDN = 14 mol / 1 mol). Die Hydrierung erfolgte in Gegenwart von H_2 und 5 g Raney-Nickel-Katalysator bei 100 °C und einem Druck von 100 bar in einem Rühr-
- 35 toklaven.
- Die Umsetzung von IPDN war quantitativ, wobei eine Ausbeute an MXDA von 92 % bezogen auf eingesetztes IPDN erhalten wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin umfassend die Schritte
5 Ammonoxidation von Xylol zu Phthalodinitril, wobei das dampfförmige Produkt dieser Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench),
Abtrennung von Produkten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (Hochsiedern) aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension und
Hydrierung des Phthalodinitrils,
10 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem für den Quench verwendeten organischen Lösungsmittel um N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) handelt,
nach der Abtrennung der Hochsieder und vor der Hydrierung eine teilweise oder vollständige Abtrennung des NMPs und/oder von Produkten mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (Leichtsieder) erfolgt und
15 das Phthalodinitril für den Hydrierschritt in einem organischen Lösungsmittel oder in flüssigem Ammoniak gelöst oder suspendiert ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von meta-Xylylendiamin umfassend die Schritte Ammonoxidation von meta-Xylol zu Isophthalodinitril und Hydrierung
20 des Isophthalodinitrils.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung von Hochsiedern aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension destillativ über Sumpf erfolgt, während Phthalodinitril zusammen mit
25 dem Lösungsmittel NMP und Leichtsiestern über Kopf abgetrennt werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Abtrennung der Hochsieder die teilweise oder vollständige Abtrennung des NMPs und/oder die Abtrennung von Leichtsiestern destillativ über
30 Kopf erfolgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftrennung der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension in Hochsieder, Leichtsieder und NMP und Phthalodinitril in einer Seitenabzugskolonne so erfolgt,
35 dass Hochsieder über Sumpf, NMP und/oder Leichtsieder über Kopf und Phthalodinitril über einen Seitenabzug abgetrennt werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftrennung der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension in Hochsieder, Leichtsieder und NMP und Phthalodinitril in einer Trennwandkolonne so erfolgt,
40 dass Hochsieder über Sumpf, NMP und/oder Leichtsieder über Kopf und Phtha-

Iodinitril über einen Seitenabzug im Trennwandbereich der Kolonne abgetrennt werden.

- 5 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Phthalodinitril für den Hydrierschritt in NMP, Xylol, Benzylamin, Tolyamin und/oder Xylylendiamin gelöst oder suspendiert ist.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt wird.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ammonoxidation bei Temperaturen von 300 bis 500°C an einem Katalysator enthaltend V, Sb und/oder Cr, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, durchgeführt wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Quench mit NMP die Temperatur des Quenchaustrags 40 bis 180°C beträgt.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei Temperaturen von 40 bis 150°C an einem Katalysator enthaltend Ni, Co und/oder Fe, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, durchgeführt wird.
- 30 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Hydrierung eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels und Ammoniaks sowie gegebenenfalls leichtersiedender Nebenprodukte über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf erfolgt.
- 35 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Hydrierung das gegebenenfalls eingesetzte Lösungsmittel und Ammoniak sowie gegebenenfalls leichtsiedende Nebenprodukte abdestilliert und danach Xylylendiamin destillativ von schwersiedenden Verunreinigungen abtrennt.
- 40 14. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Xylylendiamin nach der Destillation zur weiteren Reinigung mit einem organischem Lösungsmittel extrahiert wird.
15. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Extraktion Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet.

1/1

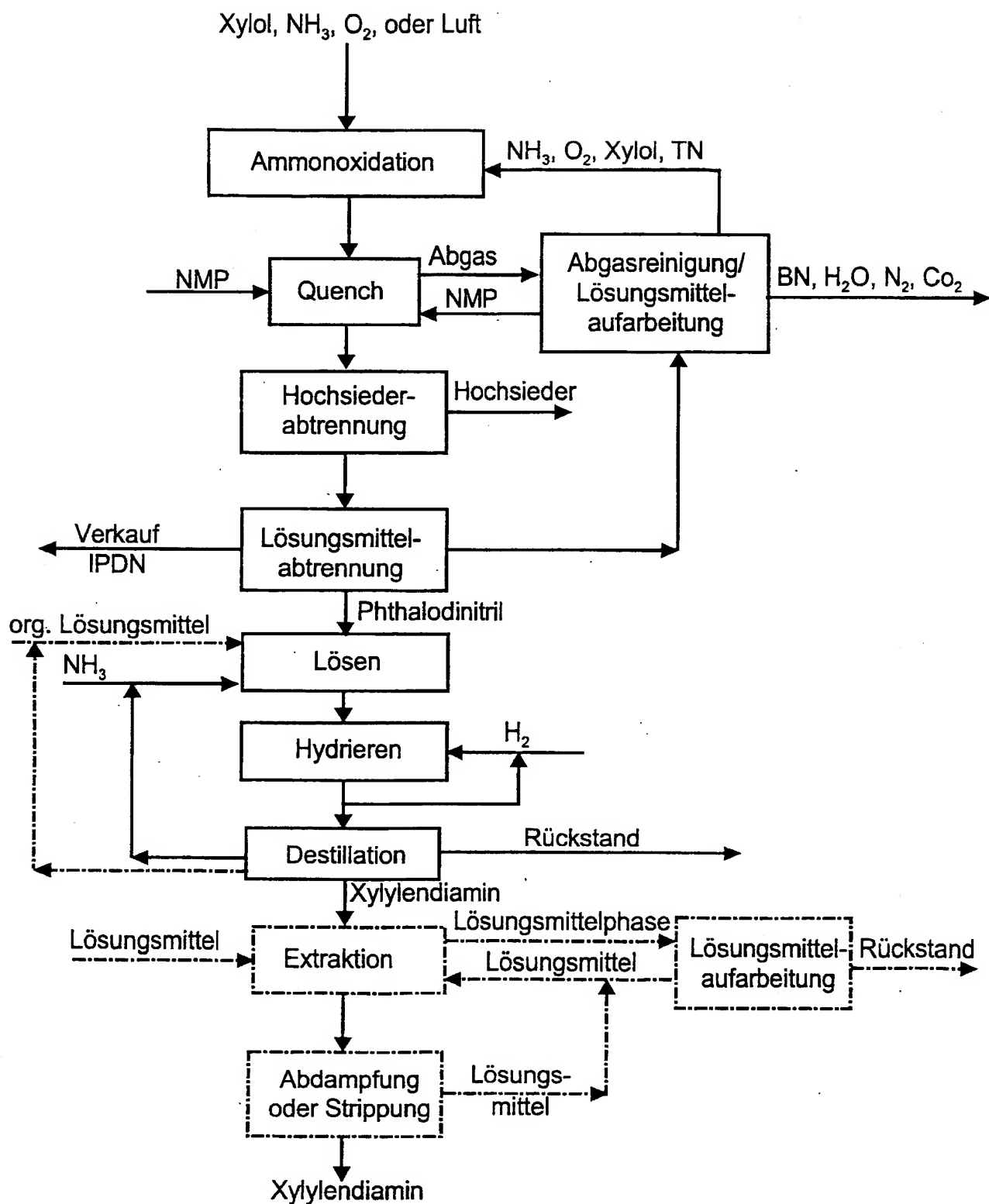


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/009883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C209/48 C07C211/27

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 279 661 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 29 January 2003 (2003-01-29) cited in the application abstract; claims 1,3,6 pages 3-4, columns 4-5, paragraphs 23,24 page 5, column 7, paragraph 38 -----	1-15
A	EP 1 193 244 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 3 April 2002 (2002-04-03) cited in the application abstract; claims; examples page 4, columns 5-6, paragraphs 27,28 -----	1-15
A	DE 20 41 360 A (CHEVRON RES) 25 February 1971 (1971-02-25) page 8, lines 16-18 page 9, lines 10,11 -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 2004

Date of mailing of the international search report

30/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiernan, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/009883

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1279661	A	29-01-2003	JP	2003026639 A	29-01-2003
			CN	1397543 A	19-02-2003
			DE	60201480 D1	11-11-2004
			EP	1279661 A1	29-01-2003
			US	2003013917 A1	16-01-2003
EP 1193244	A	03-04-2002	JP	2002105035 A	10-04-2002
			EP	1193244 A2	03-04-2002
			US	2002038054 A1	28-03-2002
DE 2041360	A	25-02-1971	CA	941581 A1	12-02-1974
			DE	2041360 A1	25-02-1971
			GB	1306449 A	14-02-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/009883

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C209/48 C07C211/27

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 279 661 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 29. Januar 2003 (2003-01-29) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1,3,6 Seiten 3-4, Spalten 4-5, Absätze 23,24 Seite 5, Spalte 7, Absatz 38	1-15
A	EP 1 193 244 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 3. April 2002 (2002-04-03) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele Seite 4, Spalten 5-6, Absätze 27,28	1-15
A	DE 20 41 360 A (CHEVRON RES) 25. Februar 1971 (1971-02-25) Seite 8, Zeilen 16-18 Seite 9, Zeilen 10,11	1-15

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiernan, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/009883

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1279661	A	29-01-2003	JP	2003026639 A		29-01-2003
			CN	1397543 A		19-02-2003
			DE	60201480 D1		11-11-2004
			EP	1279661 A1		29-01-2003
			US	2003013917 A1		16-01-2003
EP 1193244	A	03-04-2002	JP	2002105035 A		10-04-2002
			EP	1193244 A2		03-04-2002
			US	2002038054 A1		28-03-2002
DE 2041360	A	25-02-1971	CA	941581 A1		12-02-1974
			DE	2041360 A1		25-02-1971
			GB	1306449 A		14-02-1973